

УДК 539.216.2:661.685

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ ОТЖИГА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК Co-Sb – ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ

д.т.н., проф. Ю.Н. Макогон, д.ф.-м.н., проф. С.И. Сидоренко,
инж. 1-ой кат., м.н.с. Р.А. Шкарбань

Национальный технический университет Украины "КПИ им. Игоря Сикорского",
03056, проспект Победы, 37, г. Киев, Украина, e-mail: r_shkarban@ukr.net

Энергосбережение – является важной составляющей экономического развития стран. Большая часть электроэнергии производится с помощью тепловых машин с низким КПД (менее 40%). То есть больше половины энергии впустую рассеивается в виде тепла. В связи с этим, термоэлектричество, которое основано на эффектах Зеебека – прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую и Пельтье – обратном термоэлектрического охлаждения, является одним из приоритетных направлений развития науки и техники.

Эффективность конверсии тепла в электричество зависит от свойств материала и определяется безразмерной величиной ZT – коэффициентом термоэлектрической эффективности, которая была предложена А.Ф. Иоффе. Параметр ZT рассчитывается по формуле $ZT = S^2 T \sigma / k$, где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, T – температура, $k = k_{el} + k_{ph}$ – общий коэффициент теплопроводности (k_{el} и k_{ph} – электронная и фононная составляющие теплопроводности) [1, 2]. Современные традиционные материалы (Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$) имеют относительно низкий коэффициент термоэлектрической эффективности $ZT \sim 0,6$ [3, 4].

Проблемы, возникающие при поиске новых более эффективных термоэлектрических материалов, вызваны тем, что такой материал должен иметь одновременно высокую электропроводность и низкую теплопроводность. Эти две характеристики обычно сопровождают друг друга и их независимое изменение долгое время оставалось практически невыполнимой задачей. Новое направление поиска термоэлектрических материалов возникло в 1995 году, когда Г. Слек предложил теорию под названием "Фононное стекло – электронный кристалл". Это группа особых материалов, которые могут хорошо проводить электрическую энергию (как кристаллический проводник) и плохо проводить тепловую энергию (как стекло), к которым относятся антимониды Me-Sb и арсениды Me-As , где Me – Co , Ir , Rh , Ni . Таким образом, появляется возможность увеличения энергетического фактора $S^2 T \sigma$ при одновременном уменьшении теплопроводности k [5].

В настоящее время наиболее перспективным материалом является антимонид кобальта – CoSb_3 (скуттерудит). При этом один из путей увеличения коэффициента термоэлектрической эффективности скуттерудита CoSb_3 связан с использованием наноразмерных материалов, таких как нанопленки. Согласно теоретическим расчетам переход к наноразмерным материалам позволяет повысить ZT в несколько раз за счет уменьшения теплопроводности в результате увеличения фононного рассеяния на дефектах структуры [6-8]. Целью работы являлось исследование влияния среды отжига на формирования фазового состава и структуры в наноразмерных пленках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) с концентрацией Sb от 65 ат.% до 81 ат.%.

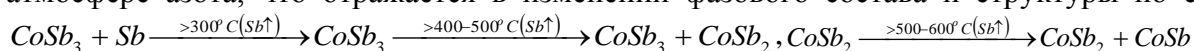
Пленочные объекты исследования CoSb_x ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) толщиной 30 нм получали методом молекулярно-лучевого осаждения в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 7 \cdot 10^{-9}$ Па) на подложках монокристаллического кремния $\text{Si}(001)$ со слоем диоксида SiO_2 толщиной 100 нм. Основными физико-технологическими параметрами, изменение которых позволяло получать пленки с различным фазовым составом и структурой (кристаллический и рентгеноаморфный), являлись: скорость осаждения элементов, температура подложки, среда, температура и продолжительность их последующего отжига. Температуру подложки (T_n) поддерживали или комнатной, или при 200°C . Сурьму (Sb) осаждали с помощью эффузера (с использованием ячейки Кнудсена), нагретого до температуры 470°C , с постоянной

скоростью – 0,3Å/с. Кобальт (Co) испаряли электронно-лучевым методом. Скорость осаждения Co контролировали с помощью специального датчика плотности парового потока. Для калибровки скорости осаждения Sb при различных температурах подложки и получения необходимой толщины использовались данные резерфордовского обратного рассеяния (ROP). Толщину пленки дополнительно контролировали методом рентгеновской рефлектометрии, а также с помощью кварцевого резонатора. Статистическая величина погрешности при измерении толщины пленки составляла ± 1 нм. После осаждения образцы отжигали в вакууме или в атмосфере азота. Отжиг образцов проводился на установке ВУП-5 в вакууме ($\sim 10^{-3}$ Па) в интервале температур (100-700)°C с продолжительностью выдержки 30 с, 0,5 и 1 час. Отжиг в атмосфере азота проводился на установке скоростной термической обработки AST SHS 10 в интервале температур (300-700)°C в течение 30 с. С целью определения термической стабильности пленок Co-Sb были проведены длительные отжики в вакууме от 2 до 5 часов.

Для исследования фазового состава и структуры пленок в работе использован комплекс методов физического материаловедения: рентгеноструктурный фазовый анализ – метод Дебая-Шерера с фотографической регистрацией рентгеновских лучей на установке УРС-55, съемка на дифрактометрах ДРОН УМ-1 и Rigaku Ultima IV. Съемка проводилась в интервале углов $2\theta=10-80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем выдержки в одной точке 2 с. Химический состав определяли методами резерфордовского обратного рассеяния с точностью ± 1 ат.%, используя ионы He⁺, ускорены энергией 1,7 МэВ. Послойный химический анализ проводили методом масс-спектрометрии вторичных нейтралей на приборе Specs INA-X. Для исследования морфологии поверхности наноразмерных пленок использовали растровую электронную микроскопию и атомно-силовую микроскопию.

На основе анализа полученных экспериментальных данных было установлено, что изменение температуры подложки при осаждении наноразмерных пленок Co-Sb в концентрационном интервале (65-81) ат.% Sb позволяет регулировать структурно-фазовое состояние. Осаждение на подложки при комнатной температуре приводит к формированию рентгеноаморфного состояния с расширенной областью существования фазы CoSb₃ (75-80) ат.% Sb при дальнейшем нагреве после кристаллизации по сравнению с существующим на сегодня массивным состоянием (75 ат.% Sb) [9]. При увеличении температуры подложки до 200°C в пленках Co-Sb образуется кристаллическое состояние и закономерности формирования фазового состава определяются последовательностью, которая аналогична диаграмме фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb с образованием фазы CoSb₃ при ~ 75 ат.% Sb.

Отжики приводят к изменению фазового состава и структуры исследуемых пленок. Установлено, что пленки состава CoSb₃ термостабильны до $\sim 300^\circ\text{C}$ [10]. При повышении температуры отжига в вакууме выше (300-400)°C в пленках с повышенным содержанием сурьмы CoSb_{3,4} и CoSb_{3,5} с двухфазным составом (скуттерудит CoSb₃ и кристаллическая сурьма Sb) уменьшается отношение интенсивностей дифракционных рефлексов I(210)Sb/I(310)CoSb₃ [11]. Результаты послойного химического анализа и резерфордовского обратного рассеяния показывают уменьшение содержания сурьмы в пленках после отжигов. Так, например, на спектрах ROP после отжига пленок с избытком сурьмы при температуре 610°C в течение 30 с уменьшается интенсивность энергетической линии сурьмы, а ее концентрация уменьшается при отжиге в вакууме на 9,5 ат.%, в атмосфере азота на 6,1 ат.%. Это связано с сублимацией сурьмы при отжиге выше 300°C, как в вакууме, так и в атмосфере азота, что отражается в изменении фазового состава и структуры по схемам:



вследствие растущей с увеличением температуры отжига способности атомов Sb к сублимации, как с рентгеноаморфного или кристаллического состояний, так и из антимонидов кобальта – CoSb₂ и CoSb₃. При отжиге пленок в атмосфере азота наблюдается меньшая скорость сублимации Sb, чем при отжиге в вакууме (рис. 1).

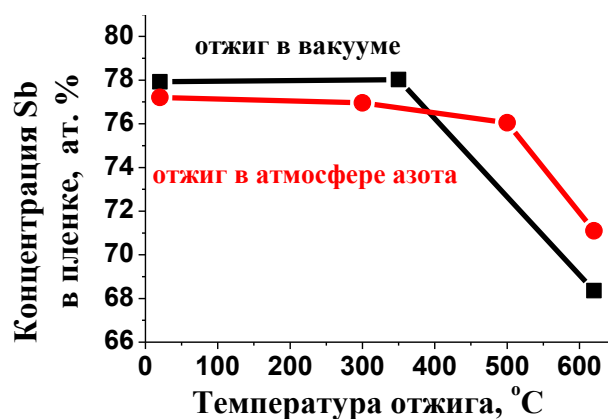


Рис. 1. Изменение концентрации сурьмы при отжиге в вакууме (■) пленки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат. % Sb) и в атмосфере азота (●) пленки $\text{CoSb}_{3,4}$ (77 ат. % Sb), осажденных при $T_n=20^\circ\text{C}$.

Эти различия подтверждаются и результатами атомно-силовой микроскопии. На снимках (рис. 2) видны структурные отличия в пленках, отожженных в различных средах. После отжигов в вакууме наблюдается большая пористость пленки $\text{CoSb}_{3,5}$, чем после термической обработки в атмосфере азота. Можно предположить, что это связано с большим давлением при отжиге в атмосфере азота, которое препятствует свободному испарению сурьмы из объема пленки, как это происходит при отжиге в вакууме.

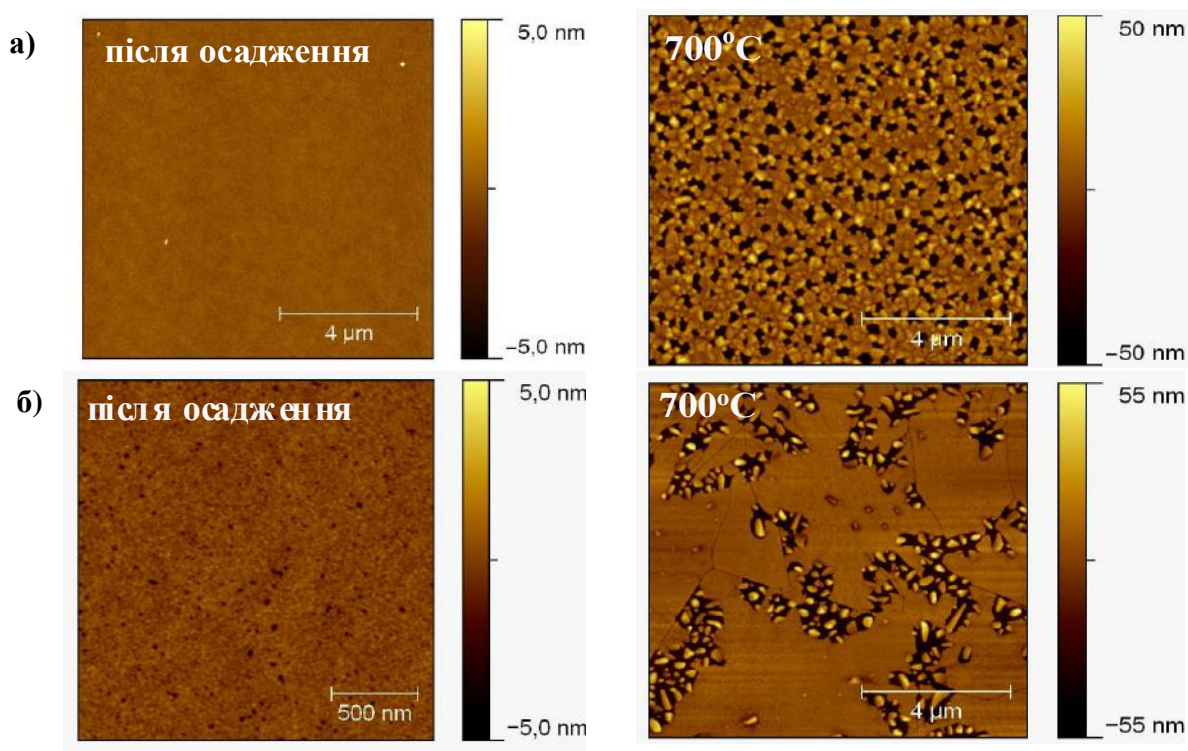


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок: а) $\text{CoSb}_{4,1}$ после осаждения при $T_n=20^\circ\text{C}$ и после отжига в вакууме; б) $\text{CoSb}_{3,1}$ после осаждения $T_n=20^\circ\text{C}$ и после отжига в атмосфере азота.

Установлено, что при отжиге рентгеноаморфных пленок наблюдается более интенсивный процесс сублимации, чем из кристаллических пленок. Это отражается в том, что значение энергии активации процесса испарения E_a в ~2-3 раза меньше по сравнению с пленками с имеющими кристаллическую структуру, где необходимы большие значения энергий для разрыва уже имеющийся химических связей, которые в рентгеноаморфных пленках еще недостаточно сформировались. Таким образом, механизмы сублимации в пленках зависят от их структурного состояния. При отжиге рентгеноаморфных пленок сурьма

частично сублимирует уже в процессе формирования кристаллической решетки, в то время как при отжиге кристаллических пленок после разрыва химических связей Sb сначала диффундирует к границам зерен, а затем оттуда сублимирует.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики поверхности и границ раздела технического университета г. Хемниц (Германия), в том числе заведующему кафедрой профессору М. Альбрехту и доктору Г. Беддис за изготовление образцов, помощь в проведении исследований и обсуждении результатов. Эта работа была финансово поддержана немецкой организацией по научному обмену (DAAD) в рамках программы имени Л. Эйлера (гранты № 08/01145 и № 50744282).

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Иоффе А.Ф. Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников / А.Ф. Иоффе // М.-Л.: АН СССР. – 1950. – 238 с.
2. Епремян А.О. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов / А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. – 2005. – С. 7-10.
3. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // Успехи химии 77. – 1. – 2008. – С. 3-21.
4. Carle M. Transport properties of n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ single crystal solid solutions ($x=0.05$) / M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer, H. Scherrer // J. Phys. Chem. Solids. – 56. – 1995. – С. 201-209.
5. Slack G.A. In CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe / G.A. Slack // CRC Press, Boca Raton, FL. – 1995. – P. 407-440.
6. Фреїк Д.М. Нові термоелектричні нанокompозитні матеріали / Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.С. Криницький, О.М. Матківський // Фізика і хімія твердого тіла. – т. 14. – № 2. – 2013. – С. 300-316.
7. Zheng X.J. Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials / X.J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou // Applied Physics Letters. – 87. – 2005. – P. 242101-242108.
8. Sommerlatte J. Weinheim Physik Thermoelektrische Multitalente / J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Bottner // Physik Journal 6. – 2007. – Nr. 5. – P. 35-41.
9. Zhao D. High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test / D. Zhao, C. Tian, Y. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – 509. – P. 3166-3171.
10. Макогон Ю.Н. Термостабильность наноразмерных пленок Co-Sb / Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Т.И. Вербицкая, Р.А. Шкарбань // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – т. 36. – № 12. – С. 1621-1634.
11. Макогон Ю.М. Фазовий склад, структура і рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках Co-Sb – функціональних елементів термоелектрики / Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, Р.А. Шкарбань // «Металловедение и термическая обработка металлов». – 2016. – т. 77. – № 1. – С. 22-30.